

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-080552
 (43)Date of publication of application : 20.03.1990

(51)Int.Cl. C23C 8/18

(21)Application number : 63-230837
 (22)Date of filing : 14.09.1988

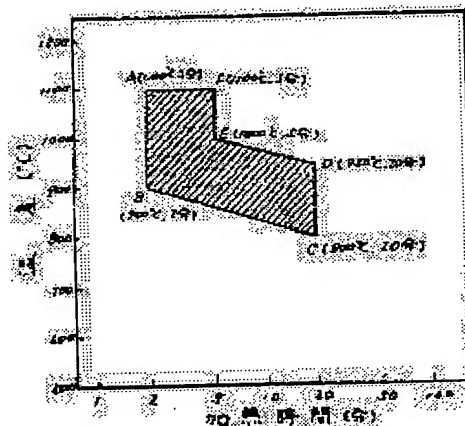
(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD
 (72)Inventor : YAMANAKA KAZUO

(54) HEAT TREATMENT FOR STAINLESS STEEL FOR HEATER TUBE

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily form an effective corrosion-resisting film to a proper thickness by applying nitric acid treatment to a heater tube under specific conditions to form an oxide film and further forming an oxide film on the surface of the above heater tube by means of heat treatment in an inert-gas atmosphere.

CONSTITUTION: A heater tube composed of stainless steel containing 12-20wt.% Cr or a heater tube composed of stainless steel containing 12-20wt.% Cr and 40wt.% Ni is treated with a solution of nitric acid of 10-40% concentration, by which an oxide film composed principally of chromium oxide is formed on the surface of the above heater tube. Subsequently, heat treatment is applied to the above heater tube in an inert-gas atmosphere containing 0.005-0.1vol.% oxygen under the conditions of the heating temp. and the heating time respectively within the region enclosed with lines connecting points A, B, C, D, E, and F, by which an oxide film composed principally of chromium oxide is further formed on the surface of the above heater tube. By this method, the heater tube in which an effect of inhibiting the elution of metals, such as Ni and Co, is improved to a greater extent, can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-80552

⑤ Int. Cl.³
C 23 C 8/18識別記号 庁内整理番号
7371-4K

④ 公開 平成2年(1990)3月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

③ 発明の名称 加熱器管用ステンレス鋼の熱処理方法

② 特 願 昭63-230837

② 出 願 昭63(1988)9月14日

⑦ 発 明 者 山 中 和 夫 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内

⑦ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑦ 代 理 人 弁理士 穂上 照忠 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

加熱器管用ステンレス鋼の熱処理方法

2. 特許請求の範囲

重量%で、Crを12～20%含有するステンレス鋼からなる加熱器管、又はCrを12～20%とNiを40%以下含有するステンレス鋼からなる加熱器管を、温度10～40%の硝酸溶液で処理し、その表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成させた後、0.005～0.1vol%の酸素を含む不活性ガス雰囲気中で、添付第1図に示す点AとB、BとC、CとD、DとE、EとF、FとAをそれぞれ結ぶ直線によって囲まれる領域内の加熱温度および加熱時間で熱処理し、表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を更に形成させることを特徴とする加熱器管用ステンレス鋼の熱処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高温高压水環境下で用いられるステンレス鋼からなる加熱器管、例えば沸騰水型原子

炉(BWR)の給水加熱器管や湿分分離加熱器管における腐食生成物の発生を抑制するのに有効な耐食皮膜を形成させるための熱処理方法に関するものである。

(従来の技術)

高温高压水環境下で用いられる加熱器管、例えば沸騰水型原子炉の給水加熱器管や湿分分離加熱器管の材料には、SUS 304 Lなどの耐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼が用いられている。しかし、長期間使用する間に腐食され、材料中のNiやCoが一次冷却水中に溶出して原子炉内に持ち込まれ、中性子照射を受けて放射化し、この放射化されたNiやCoを含むクラッド(腐食生成物)が配管や加熱器管等に沈着して、定期検査等において作業者が被曝されるなどの安全衛生上の問題が生じる。

そこで、このようなNiやCoの溶出を抑制し、これらによる放射線量の低減をはかるための一つの方法として、酸素を注入した高温水で沸騰水型原子炉のステンレス製給水加熱器 ヒータチューブ

に腐食に対して保護的な酸化皮膜を形成する方法およびその装置が提案されている(特開昭61-139676号公報)。

しかし、この方法は実炉で行うため酸化皮膜形成に長時間を要し、また、処理温度や時間などの制限から金属の溶出を抑制するのに最適な酸化皮膜を形成するのが困難である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、高温高圧水環境下で使用されるステンレス鋼からなる加熱器管、例えば沸騰水型原子炉の給水加熱器管や蒸水分離加熱器管の表面に、NiやCoの溶出を抑制するのに効果のある主にクロム酸化物からなる緻密な酸化皮膜を容易に且つ適正な厚みに形成することができる方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、ステンレス鋼からなる加熱器管を微量の酸素を含む不活性ガス雰囲気中で、加熱温度および加熱時間を特定の範囲に調整して熱処理すれば、その表面にNiやCoの溶出抑制効果のある

液で処理し、その表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成させた後、0.005~0.1vol%の酸素を含む不活性ガス雰囲気中で、添付第1図に示す点AとB、BとC、CとD、DとE、EとF、FとAをそれぞれ結ぶ直線によって囲まれる領域内の加熱温度および加熱時間で熱処理し、表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を更に形成させることを特徴とする加熱器管用ステンレス鋼の熱処理方法」にある。

添付第1図は、本発明にかかる熱処理方法で採用する加熱温度と加熱時間との関係を示したものである。

即ち、本発明の熱処理方法はステンレス鋼からなる加熱器管を、予め硝酸溶液で処理した後、微量の酸素を含む不活性ガス、例えば微量の酸素を含むアルゴンガス雰囲気中で、加熱温度と加熱時間との関係を示す添付図の点A(1100℃、2分)、B(900℃、2分)、C(800℃、20分)、D(950℃、20分)、E(1000℃、5分)およびF(1100℃、5分)の6点を結ぶ直線によって囲まれる領域内の加熱温

度および加熱時間を調整して、表面にクロム酸化物(Cr₂O₃)を主体とするより緻密な酸化皮膜を形成させるのである。

上記先発明の方法でも十分にNiやCoの溶出を抑制することができるが、本発明者はこれに満足することなく更に研究を重ねた結果、熱処理前に加熱器管を熱処理に比べてより緻密な酸化皮膜を形成させることができる酸溶液、具体的には硝酸溶液で処理し、その表面に予めクロム酸化物を主体とする緻密な下地皮膜を適量形成させた後、これを特定の条件で熱処理してやれば、前記下地皮膜の上にエピタキシャル的に緻密なクロム酸化物を主体とする酸化皮膜が生成し、前記先発明の方法に比べて金属溶出抑制効果、特にNi溶出抑制効果が一段と向上することを見出し、本発明に至った。

ここに、本発明の要旨は「重量%で、Crを12~20%含有するステンレス鋼からなる加熱器管、又はCrを12~20%とNiを40%以下含有するステンレス鋼からなる加熱器管を、濃度10~40%の硝酸溶

液で処理し、その表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成させた後、0.005~0.1vol%の酸素を含む不活性ガス雰囲気中で、添付第1図に示す点AとB、BとC、CとD、DとE、EとF、FとAをそれぞれ結ぶ直線によって囲まれる領域内の加熱温度および加熱時間で熱処理し、表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を更に形成させることを特徴とする加熱器管用ステンレス鋼の熱処理方法」にある。

なお、本発明において上記熱処理はこれのみを別途実施してもよいが、素材のステンレス鋼から加熱器管を製造する工程の中の再結晶焼鈍工程を利用して行うのがよい。再結晶焼鈍の条件を上記の条件に調整して熱処理すれば、再結晶と酸化皮膜形成を同時に行わしめることができるので、酸化皮膜を形成させるための熱処理を別途新たに実施しなくてもよい。

(作用)

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の特徴とするところは、Crを12~20%含有するステンレス鋼からなる加熱器管、又はCrを12~20%とNiを40%以下含有するステンレス鋼からなる加熱器管を、熱処理でクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を生成させてやる前に、予め加熱器を濃度10~40%の硝酸溶液で処理して、その表面に主にクロム酸化物からなる下地皮膜を生成

させるところにある。

前記加熱器管の材料を、Crを12~20%含有するステンレス鋼、又はCrを12~20%とNiを40%以下含有するステンレス鋼とする理由は、Cr又はCrとNiをこれより多く含むステンレス鋼からなる加熱器管では、本発明方法のような処理を施して酸化皮膜を付与してやらなくとも耐食性が良好で、高温水中でもNiやCoの溶出量が極めて少ないからである。また、Cr含有量が12%未満のステンレス鋼は、本発明が意図する分野では使用されないからである。

このようなCrを12~20%、又はCrを12~20%とNiを40%以下含有するステンレス鋼としては、AISI type 304L鋼、同316L鋼などのオーステナイト系ステンレス鋼や18%のCrを含有する同439鋼、13%のCrを含有する同410鋼などのフェライト系ステンレス鋼が代表的である。

本発明は、このようなステンレス鋼からなる加熱器管を、熱処理する前に濃度10~40%の硝酸溶液に浸漬し、その表面に主にクロム酸化物からな

反応が遅くて酸化物の成長が起こり難く、100℃を超えると硝酸が沸騰(沸点:およそ100℃)するので、下地皮膜を形成させようとすればオートクレーブなどの特別な圧力容器を必要とする。そのために製造コストが高まり工業的な実施には不利である。また、浸漬時間が0.1時間より短いと主にクロム酸化物からなる下地皮膜が得られず、2時間を超えて浸漬してもそれまでにおよそ100μm程度の不働態保護皮膜が生成されているので、それ以上に腐食が進まず、酸化皮膜成長が飽和する。

このような条件で熱処理前に予め加熱器管を硝酸処理してやれば、表面におよそ50~150μm程度の主にクロム酸化物からなる緻密な下地皮膜が形成される。そして、この下地皮膜を形成した加熱器管を、0.005~0.1vol%の酸素を含む不活性ガス雰囲気中で、添付第1図に示す点A~点Fの各点をそれぞれ結ぶ直線によって囲まれる領域内の加熱温度と加熱時間で熱処理し、前記下地皮膜の上に更にクロム酸化を主体とする酸化皮膜を生成させてやる。この熱処理において、不活性ガス

の下地皮膜を予め形成させる。この処理で用いる酸を硝酸とする理由は、これ以外の酸例えば、塩酸や硫酸は活性溶解型の還元性の強い酸であるので酸化皮膜生成に使うことができない。また硝酸は腐食性が極めて大きく、母材表面を凹凸状に溶解して製品品質を損なうので使用することができない。これに対して硝酸は適正な条件で使用すれば、上記のような凹凸を生じさせることなく主にクロム酸化物からなる緻密な下地皮膜を生成させることができる。

しかし、硝酸濃度が10%未満では腐食反応が遅いので、クロム酸化物からなる下地皮膜を容易に得ることができず、40%を超える濃度では腐食が促進されるものの孔食等の凹凸が発生し易くなる。

この硝酸処理では、酸濃度を規定してやれば所望の厚みの主にクロム酸化物からなるの下地皮膜を加熱器管表面に適正な厚みで付与することができるが、望ましくは処理温度については40~100℃で、浸漬時間については0.1~2時間程度として処理するのがよい。処理温度が40℃より低いと腐食

雰囲気中の酸素濃度を0.005~0.1vol%とする理由は、酸素濃度が0.005vol%未満では、NiやCoの金属溶出抑制に有効な厚さがおよそ300~1000Åのクロム酸化物主体の酸化皮膜を形成することができず、0.1vol%を超える酸素濃度では、得られる酸化皮膜が必要以上に厚くなりすぎて皮膜にひび割れや皮膜剥離が生じ易くなり、逆に金属溶出抑制効果が減少するからである。

本発明方法における不活性ガス雰囲気中の酸素濃度は前掲の先願発明よりも低い。これは先願発明では、硝酸処理を施さずクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を熱処理により直接加熱器管の表面に形成するので、クロム酸化物の核生成および成長を行わしめるためには高い濃度の酸素を必要とする。しかし、本発明方法では予め下地皮膜を形成させているので、熱処理により生成する酸化皮膜が、この皮膜の上にエピタキシャル的に成長するために低酸素濃度でも十分な厚みの酸化皮膜を生成させることができるのである。そして、下地皮膜の上に得られる新たな酸化皮膜も緻密なもの

となる。この理由は、下地皮膜の上に成長する酸化皮膜は、下地皮膜の結晶構造をそのまま受けついでエピタキシャル的に成長する性質を有するからである。

また、加熱時間および加熱温度を添付第1図の斜線で示す範囲内に限定する理由は、下記の通りである。

加熱時間がA B線で示される2分およびB C線で示される2~20分より短いと、形成される酸化皮膜は薄く高温水中でNiやCo等の金属の溶出を抑制するのに有効な厚さの酸化皮膜が得られず、また、E F線で示される5分、D E線で示される5~20分およびD C線で示される20分より長く加熱すると、形成される酸化皮膜は厚くなり過ぎて、皮膜にひび割れや皮膜剥離が発生しやすくなり、逆に金属の溶出抑制効果が減少する。

一方、加熱温度がB C線で示される900~800℃より低い温度では、特にオーステナイト系ステンレス鋼からなる加熱器管の場合には、500~800℃の温度域で粒界にクロム酸化物が析出し、その近

傍にクロム欠乏層が生成して鋭敏化が起こり易くなる。なお、500℃以下の低い温度でもクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成することができるが、有効な厚さの酸化皮膜を有するには長時間の加熱を必要とし実用的ではない。また、A F線で示される1190℃より高い温度では、結晶粒が粗大化して機械的性質を損なう。

上記の条件で、硝酸溶液処理して予め下地皮膜を形成したステンレス鋼からなる加熱器管を熱処理すれば、その表面に効果的に金属の溶出を抑制することができる、ひび割れ等のないクロム酸化物を主体とする厚みがおおよそ300~1500Åの緻密な酸化皮膜を形成させることができる。

以下、実施例によって本発明を更に説明する。

(実施例)

真空溶解炉を用いて第1表に示すA、B2種の合金を溶製し、熱間鍛造、熱間圧延して厚さ7mmの板材とした。次いで冷間圧延して厚さ2.0mmの供試材を作成した。

この供試材をエメリー紙(800番)で研磨し、次

いで硝酸処理を施して表面に下地皮膜を形成させた後、アルゴンガス雰囲気中で熱処理(再結晶焼鈍を兼ねた熱処理)を行い、下地皮膜の上に更にクロム酸化物主体の酸化皮膜を形成させた。

第2表に硝酸処理条件および熱処理条件を示す。

このようにして得られた熱処理後の供試材に対して、酸化皮膜厚およびNiとCoの金属溶出量を調べた結果を、同じく第2表に示す。

酸化皮膜厚はINNA(Ion Micro Mass Analyser)を使用し、供試材の表面から板厚方向にイオンスバックリング分析により測定した。金属溶出量は、第2図に示すパッチ式オートクレーブ(1)で、試験片(2)を215℃の脱気した純水(3)中に白金容器(4)を用いて隔離して浸漬し、1000時間試験した。そして、純水中に溶出したNiイオン量とCoイオン量とを高周波誘導プラズマ発光分光法(ICP)で測定した。

なお、図中(5)は電気炉ヒータ、(6)は温度測定用熱伝対、(7)はガス吹込み口、(8)はガス出口、(9)は圧力計、(10)は安全弁を示す。

第 1 表

| 合金記号 | 合 金 成 分 (重量%) | | | | | | | | 長部:Fe |
|------|---------------|------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|
| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Ti | Co |
| A | 0.020 | 0.51 | 1.49 | 0.015 | 0.001 | 10.1 | 18.55 | 0.03 | 0.41 |
| B | 0.012 | 0.47 | 0.52 | 0.023 | 0.001 | 0.49 | 13.25 | 0.57 | 0.38 |

第 2 表 - (1)

| | 試料 No. | 合金 記号 | 硝 酸 処 理 | | アルゴンガス雰囲気中での熱処理 | | | 酸化皮膜厚 (Å) | 金 属 溶 出 量 (mg/g) | |
|-------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------------|-------------|----------------------|--------------|---------------------|-------|
| | | | 濃度 (%) | 時間 (h) | 加熱温度 (℃) | 加熱時間 (分) | Arガス中の酸素 濃度(vol%) | | Ni | Co |
| 本 発 明 | 1 | A | 30 | 1 | 1050 | 3 | 0.04 | 750 | 1.4 | <0.01 |
| | 2 | B | " | " | " | " | " | 600 | 0.4 | <0.01 |
| | 3 | A | " | " | 900 | 10 | " | 530 | 1.0 | <0.01 |
| | 4 | B | " | " | " | " | " | 450 | 0.4 | <0.01 |
| | 5 | A | " | " | 1050 | 3 | 0.1 | 1100 | 0.8 | <0.01 |
| | 6 | B | " | " | " | " | " | 750 | 0.4 | <0.01 |
| | 7 | A | " | " | 950 | " | 0.04 | 600 | 0.4 | <0.01 |
| | 8 | B | " | " | " | " | " | 500 | 0.9 | <0.01 |
| | 9 | A | " | " | " | 18 | " | 800 | 1.5 | <0.01 |
| | 10 | B | " | " | " | " | " | 650 | 0.5 | <0.01 |
| | 11 | A | " | " | 825 | " | " | 600 | 0.4 | <0.01 |
| | 12 | B | " | " | " | " | " | 525 | 0.9 | <0.01 |
| 比 較 例 | 13 | A | " | " | 1050 | 3 | 1.0 * | 2500 | 9.1 | 0.3 |
| | 14 | B | " | " | " | " | " * | 1500 | 10.8 | 0.2 |
| | 15 | A | " | " | " | " | 0.001 * | 200 | 13.1 | 0.5 |
| | 16 | B | " | " | " | " | " * | 150 | 10.2 | 0.5 |
| | 17 | A | " | " | 1000 | 15 * | 0.04 | 2400 | 9.6 | 0.2 |

(注) * 印は本発明で規定する範囲外であることを示す。

(次頁に続く)

第 2 表 - (2)

| | 試料 No | 合金 記号 | 硝 酸 処 理 | | アルゴンガス雰囲気中での熱処理 | | | 酸化皮膜厚 (Å) | 金 属 溶 出 量 (mg/ℓ) | |
|-------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------------|-------------|----------------------|--------------|---------------------|------|
| | | | 濃度 (%) | 時間 (h) | 加熱温度 (℃) | 加熱時間 (分) | Arガス中の酸素 濃度(vol%) | | Ni | Co |
| 比 較 例 | 18 | B | 30 | 1 | 1000 | 15 * | 0.04 | 1800 | 8.7 | 0.1 |
| | 19 | A | " | " | 500 * | 20 | " | 250 | 13.8 | 0.5 |
| | 20 | B | " | " | " * | " | " | 200 | 10.7 | 0.5 |
| | 21 | A | — * | — * | 1050 | 3 | " | 500 | 3.0 | 0.02 |
| | 22 | B | — * | — * | " | " | " | 350 | 1.6 | 0.02 |
| | 23 | A | 3 | 1 | " | " | " | 500 | 3.0 | 0.01 |
| | 24 | B | " | " | " | " | " | 350 | 1.5 | 0.01 |
| | 25 | A | 30 | " | " | 8 * | " | 2000 | 8.5 | 0.2 |
| | 26 | B | " | " | " | " * | " | 1750 | 8.0 | 0.1 |
| | 27 | A | " | " | 950 | 25 * | " | 2300 | 9.0 | 0.2 |
| | 28 | B | " | " | " | " * | " | 1900 | 8.5 | 0.1 |
| | 29 | A | " | " | 850 * | 5 | " | 400 | 2.0 | 0.01 |
| | 30 | B | " | " | " * | " | " | 250 | 1.4 | 0.01 |
| | 31 | A | " | " | 825 | 25 * | " | 1900 | 8.0 | 0.2 |
| | 32 | B | " | " | " | " * | " | 1550 | 7.0 | 0.1 |

(注) * 印は本発明で規定する範囲外であることを示す。

第2表より明らかなように、本発明で規定する条件の硝酸処理、加熱温度、加熱時間および加熱雰囲気で酸化皮膜を形成させた本発明例(試料№1~№12)のものは、いずれも適度な厚さの酸化皮膜が形成され、NiおよびCoの溶出量が極めて少ない。特に、いずれの試料もCo溶出量がICPでの検出限界である0.01mg/L未満である。

これに対して、比較例の試料№13と№14のように硝酸処理を施して、本発明で規定する酸濃度より高い濃度で熱処理した場合、および試料№17と№18、並びに試料№25~№28、更には試料№31と№32のように本発明で規定する加熱時間より長い時間加熱した場合、何れも厚い酸化皮膜が得られるものの、その酸化皮膜は厚すぎるために所々でひび割が発生し、隙間腐食的に材料が腐食されて金属溶出抑制効果が逆に減少する。また、硝酸処理を施しても試料№15と№16のように本発明で規定する酸濃度より低い濃度で熱処理した場合、試料№19と№20および試料№29と№30のように低い温度で加熱した場合、何れも得られる酸化皮膜

が薄すぎて金属溶出抑制効果が小さい。同様に、試料№21と№22および試料№23と№24のように硝酸処理を省略するか、または酸濃度が低すぎると、酸化皮膜が薄く金属溶出抑制効果が小さい。

(発明の効果)

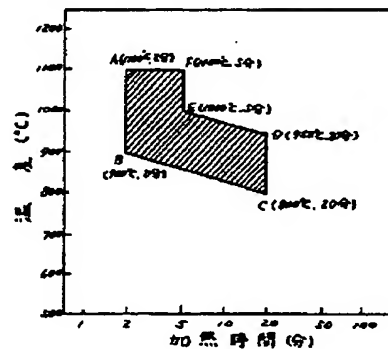
以上説明した如く、本発明方法によれば熱処理のみによる場合に比べてステンレス鋼からなる加熱器管の表面にクロム酸化物を主体とするより緻密な酸化皮膜が適正な厚みで形成されるので、NiやCo等の金属溶出抑制効果が一段と向上する。従って、例えば沸騰水型原子炉の結水加熱器管や水分離加熱器管に本発明方法を適用すれば、金属溶出抑制効果の大きい管をつくることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明にかかる熱処理方法で採用する加熱温度と加熱時間との関係を示すグラフであって、斜線で示す範囲が本発明の範囲である。

第2図は、実施例で使用した高温水中での金属溶出試験用オートクレープを示す概略断面図である。

第1図



第2図

